

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139758

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
B41M 5/26
C08K 3/00
//(C08L 51/04
C08L 73:00)

(21)Application number : 11-323269

(71)Applicant : TECHNO POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

(72)Inventor : ITO HIROYUKI

MIYAZAKI HIROAKI

NORO MASAHIKO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition for laser marking which is excellent in impact resistance, heat resistance and moldability and can develop clear white or chromatic colors under exposure of laser beam.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition for laser marking is prepared by compounding (C) 0.01-5 pts.wt. of a black compound with 100 pts.wt. of a total consisting of (A) 80-99 pts.wt. of a rubber-reinforced resin obtained by copolymerizing a (meth)acrylate in an amount of 25-60 wt.% in monomer components and (B) 20-1 pt.wt. of an ethylene-(meth)acrylate-carbon monoxide- based terpolymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139758

(P2001-139758A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		(C 0 8 L 51/04	
// (C 0 8 L 51/04		73:00)	
73:00)		B 4 1 M 5/26	S
		審査請求 未請求 請求項の数 1	〇 L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-323269

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社
東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 伊藤 博幸

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 富崎 広秋

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 100035224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐熱性、成形加工性に優れ、レーザー光の照射により明瞭な白または有彩色を発色させることができるレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸エステルが単量体成分中に25～60重量%共重合された(A)ゴム強化樹脂80～99重量部、および(B)エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-炭化炭素系三元共重合体20～1重量部の合計量100重量部に対して、(C)黒色素化合物0.01～5重量部を配合したレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(2)

特開2001-139758

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム状重合体(a)の存在下に、
(メタ)アクリル酸エステル(b)、ならびに必要な
に応じて、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およ
びマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種
の単量体(c)〔ただし、(a)+(b)+(c)=1
00重量%〕を重合して得られるゴム強化樹脂であっ
て、かつ、(A)成分中に共重合された(メタ)アクリ
ル酸エステル(b)が25～60重量%であるゴム強化
樹脂80～99重量部、ならびに(B)エチレン-(メ
タ)アクリル酸エステル-酸化炭素系三元共重合体2
0～1重量部〔ただし、(A)+(B)=100重量
部〕の合計量100重量部に対して、
(C)黒色系化合物0.01～5重量部を配合したこと
を特徴とするレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成
物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル
酸エステルを含有するゴム強化樹脂、エチレン-(メ
タ)アクリル酸エステル-酸化炭素系三元共重合体お
よびカーボンブラックなどのレーザー光を吸収する黒色
系化合物を主成分とするレーザーマーキング用熱可塑性
樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂にある種の黒色系の
化合物を配合した樹脂材料に、レーザー光を照射する
と、照射部分が黒色あるいは白色に着色する技術が知ら
れている(特公昭62-59663号公報、特表平10
-501014号公報)。このようなレーザーマーキン
グ技術は、キーボードのキー印字、FAXパネルの文字
印字などに使用されており、従来用いられてきたタンボ
印刷などに比べ、低コストで、かつ文字の耐久性などの
点でも優れている。しかし、これまでの白文字着色する
レーザーマーキング用の熱可塑性樹脂材料は、熱可塑性
樹脂組成物中に多量の(メタ)アクリル酸エステルを共
重合することにより得られており、耐熱性に劣る(熱変
形温度が低い)という問題点がある。従って、耐熱性の
要求される分野でのレーザーマーキング用熱可塑性樹脂
組成物の展開ができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技
術の課題を背景になされたもので、上記問題点を解決
し、耐熱性が良好で、かつ実用的な耐衝撃性、耐熱性、
成形加工性を有し、レーザー光照射により白または有彩
色を着色するレーザーマーキング用樹脂組成物を提供す
ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ゴム状
重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル

(b)、ならびに必要なに応じて、芳香族ビニル化合物、
シアン化ビニル化合物およびマレイミド系化合物の群か
ら選ばれた少なくとも1種の単量体(c)〔ただし、

(a)+(b)+(c)=100重量%〕を重合して得
られるゴム強化樹脂であって、かつ、(A)成分中に共
重合された(メタ)アクリル酸エステル(b)が25～
60重量%であるゴム強化樹脂80～99重量部、なら
びに(B)エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-
酸化炭素系三元共重合体20～1重量部〔ただし、

(A)+(B)=100重量部〕の合計量100重量部
に対して、(C)黒色系化合物0.01～5重量部を配
合したことを特徴とするレーザーマーキング用熱可塑性
樹脂組成物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、(A) ゴム状重合体
(a)に(メタ)アクリル酸エステル(b)を必須成分
として含む単量体成分を共重合して得られるゴム強化樹
脂および(B)エチレン-(メタ)アクリル酸エステル
-酸化炭素系三元共重合体からなる樹脂成分に、

(C)黒色系化合物を配合したレーザーマーキング用熱
可塑性樹脂組成物である。ここで、上記(A) ゴム強化
樹脂は、ゴム状重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル
酸エステル(b)、ならびに必要なに応じて、芳香族
ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびマレイミド
系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体
(c)〔ただし、(a)+(b)+(c)=100重量
%〕を共重合して得られるゴム強化樹脂であって、かつ、
(A)成分中に共重合された(メタ)アクリル酸エ
ステル(b)が25～60重量%であるゴム強化樹脂で
ある。

【0006】上記ゴム状重合体(a)としては、例えば
ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタ
ジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピ
レン-(非共役ジエン)共重合体、エチレン-ブテン-
1-(非共役ジエン)共重合体、イソブチレン-イソプ
レン共重合体、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン-
スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-ス
チレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエ
ン系(ブロック、ランダム、およびホモ)重合体、ポリ
ウレタンゴムおよびシリコンゴムなどが挙げられる。
これらの中で、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン
共重合体、エチレン-プロピレン-(非共役ジエン)共
重合体、水素添加ジエン系重合体およびシリコンゴム
が好ましい。なお、シリコンゴムを用いる場合、シリ
コンゴム中にグラフト交差剤(例えば、ビニル基を含
んだものや、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメト
キシランなど)が0.01～10重量%程度共重合し
たシリコンゴムを使用すると、耐衝撃性、蠕動性に優
れるレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物が得られ
る。これらのゴム状重合体は、1種単独または2種以

(3)

特開2001-139758

3

4

上で使用される。

【0007】使用されるゴム状重合体(a)の平均ゴム粒径は、好ましくは80~800nm、さらに好ましくは80~700nmである。また、ゴム粒径の異なる2種以上のゴム状重合体を用いると、さらに耐衝撃性などの物性バランスに優れた本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物が得られる。好ましくは、80~180nmと180~480nm程度の2種の粒径の異なるゴム状重合体を使用する。この場合、2種のゴム状重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル(b)および必要に応じて単量体(c)を重合しても、また、ゴム粒径の異なる2種の(A)ゴム強化樹脂を使用することもできる。

【0008】なお、(A)ゴム強化樹脂におけるゴム状重合体(a)の配合量は、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~35重量%、特に好ましくは20~40重量%である。(a)成分の配合量が5重量%未満であると、耐衝撃性が劣り、一方、40重量%を超えると、耐熱性、成形加工性、成形品外観が劣る。

【0009】(メタ)アクリル酸エステル(b)としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステルが挙げられる。好ましくは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルである。

【0010】(メタ)アクリル酸エステル(b)は、レーザーマーキング発色に必須の成分であり、(A)ゴム強化樹脂中の(メタ)アクリル酸エステル(b)の共重合量は25~60重量%、好ましくは28~56重量%、さらに好ましくは30~45重量%、特に好ましくは32~41重量%である。(b)成分の共重合量が25重量%未満であると、耐衝撃性、レーザーマーキング発色性が劣り、一方、60重量%を超えると耐熱性、耐衝撃性が劣る。

【0011】単量体(c)は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種である。単量体(c)の芳香族*

$$\text{グラフト率}(\%) = ((y-x)/x) \times 100 \quad \dots\dots (I)$$

上記グラフト率は、重合開始前の種類・量、重合温度、さらには単量体成分の濃度などによって調整することが

*ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、メチル α -メチルスチレン、1-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノメチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレンなどの塩素化スチレン、モノブロマースチレン、ジブロマースチレンなどの臭素化スチレン、モノフルオロスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンが好ましい。

【0012】単量体(c)のシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、好ましくはアクリロニトリルである。単量体(c)のマレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられ、好ましくは、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドである。マレイミド系化合物を、(A)ゴム強化樹脂中のマトリックス成分中に共重合すると、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の耐熱性を向上することができる。上記マレイミド系化合物の使用量は、(A)成分中に、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは5~25重量%である。マレイミド系化合物の使用量が1重量%未満であると、耐熱性向上効果が乏しく、一方、30重量%を超えると、耐衝撃性を損なう可能性がある。

【0013】以上の単量体(c)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記単量体(c)の使用量は、(A)成分中に、好ましくは0~70重量%、さらに好ましくは0~62重量%、特に好ましくは5~50重量%である。単量体成分(c)の使用量が70重量%を超えると、レーザーマーキング発色性が劣る。

【0014】本発明の(A)ゴム強化樹脂のグラフト率は、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~90%、特に好ましくは20~70%である。グラフト率が10%未満では、レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の外観不良、耐衝撃性の低下が生じ好ましくない。一方、100%を超えると、成形加工性が劣る。なお、上記グラフト率は、(A)成分1g中のゴム成分をx、(A)成分のメチルエチルケトン不溶分をyとすると、下記計算式(I)より算出できる。

できる。

【0015】また、(A)ゴム強化樹脂のマトリックス

(4)

特開2001-139758

5

成分であるメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定)は、好ましくは0.1~1.0dl/g、さらに好ましくは0.2~0.9dl/g、特に好ましくは0.3~0.7dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内である(A)ゴム強化樹脂を使用すると、耐衝撃性、成形加工性(流動性)に優れた本発明の樹脂組成物が得られる。上記極限粘度 $[\eta]$ は、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることにより、容易に調整することができる。

【0016】本発明の(A)成分は、(A)ゴム強化樹脂単独だけではなく、複数の(A)ゴム強化樹脂の組み合わせ、(A)ゴム強化樹脂と、(A)成分のマトリックス成分を構成する、(メタ)アクリル酸エステル(b)、単量体(c)を別途重合した重合体の組み合わせなども、使用することが可能である。好ましい(A)ゴム強化樹脂としては、下記に挙げられるものであるが、本発明の請求範囲は、下記に限定されるものでない。

- (1) ゴム状重合体に(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合したゴム強化樹脂
- (2) ゴム状重合体に(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合したゴム強化樹脂/(メタ)アクリル酸エステル-スチレン-アクリロニトリル三元共重合体
- (3) ゴム状重合体に(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合したゴム強化樹脂/ABS樹脂
- (4) ゴム状重合体に(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合したゴム強化樹脂/AS樹脂
- (5) ゴム状重合体に(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合したゴム強化樹脂/スチレン-シクロヘキシルマレイミド-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸

上記に例として示した組み合わせ例は、それぞれを本発明の(A)ゴム強化樹脂とみなすことができる。従って、上記組み合わせ例中の(メタ)アクリル酸エステルの共重合量は、25~60重量%である必要がある。

【0017】なお、上記(A)ゴム強化樹脂の例(3)に示すように、AS樹脂を用いる場合には、AS樹脂中のアクリロニトリル量は、好ましくは20~45重量%、さらに好ましくは25~43重量%、特に好ましくは28~40重量%である。上記範囲内であると、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に耐薬品性が付与される。

【0018】さらに、本発明の(A)ゴム強化樹脂には、官能基含有ビニル系単量体を共重合することもできる。この官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。具体的な官能基含有ビニル系単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロ

6

キシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルオキサゾリンなどが挙げられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することにより、(B)成分または他の熱可塑性樹脂との界面密着性(相溶性)を高めることができる。これらの官能基含有ビニル系単量体の共重合量は、(A)成分中に、好ましくは0.1~15重量%、さらに好ましくは0.5~12重量%である。0.1重量%未満であると相溶性の向上が認められず、一方、15重量%を超えると耐衝撃性が劣る。

【0019】本発明の(A)ゴム強化樹脂は、上記ゴム状重合体(a)の存在下に、(b)成分を含む単量体成分を、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などでグラフト重合を行い、製造することができる。好ましくは乳化重合、溶液重合である。上記グラフト重合には、通常使用されている重合溶媒(溶液重合などの場合)、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤(乳化重合の場合)などが用いられる。

【0020】重合時のラジカル開始剤としては、一般的なものが使用できる。具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシラウレイト、1-ブチルパーオキシモノカーボネートなどが挙げられる。また、(A)ゴム強化樹脂を製造するのに用いるゴム状重合体および単量体成分は、ゴム状重合体全量(存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよい。分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせる方法で、重合してもよい。さらに、ゴム状重合体の全量または一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

【0021】乳化重合により製造した場合、通常、凝固剤により生成物を凝固し、得られた粉末を水洗後、乾燥することにより精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩を使用することができる。また、凝固剤として、硫酸、塩酸などの酸を使用することもできる。

【0022】次に、本発明の(B)成分は、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-炭素系三元共重合体である。本発明において、(B)成分を(A)成分に対し、特定量配合することにより、レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物中の(メタ)アクリル酸エステルの共重合量を低下させつつ、かつ、鮮明な白または有彩色の文字発色性を確保することができる。樹脂成分中の(メタ)アクリル酸エステルの共重合量を低下させると、耐熱性に優れたレーザーマーキング用樹脂組成物を得ることができる。上記エチレンは、その一部を α -オレフィン(例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン

(5)

特開2001-139758

7

ー1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1など）や、スチレンなどに置換することもできる。メタクリル酸エステルとしては、上記

(A)成分に挙げたものが使用できる。(B)成分の組成比は、好ましくはエチレン10～85重量%、さらに好ましくは40～80重量%、特に好ましくは45～75重量%、好ましくは(メタ)アクリル酸エステル10～55重量%、さらに好ましくは15～50重量%、特に好ましくは20～40重量%、好ましくは一酸化炭素5～80重量%、さらに好ましくは10～45重量%、特に好ましくは15～35重量%〔ただし、エチレン+(メタ)アクリル酸エステル+一酸化炭素=100重量%〕である。

【0023】本発明の(B)成分は、例えば下記のようにして製造することができる。すなわち、単量体としてエチレン、(メタ)アクリル酸エステル、および一酸化炭素を用い、重合供給系において連続的に単量体の調合を行なう。ここで、使用する容器は、高圧・高温に耐えるもので、高圧モーターで駆動する摺動軸と圧力放出弁、および温度調整用の加熱または冷却流体循環用ジャケット付き壁面を有するものが好ましい。原料である一酸化炭素および(メタ)アクリル酸エステルをそれぞれ別々にまたは一緒にエチレン供給系ラインに圧入し、次いでこの単量体またはその混合物を別々にまたは一緒に反応器に圧入する。この際、必要に応じてラジカル重合触媒(過酸化物、過エステル、アゾ化合物、過炭酸塩など)を、別の供給ラインを通じて反応器に圧入する。反応器中で生成する共重合体と未反応の単量体との混合物は、反応器排出口より出て混合物が分離器へと流れるにつれて、その内圧が減少する。未反応の単量体については、分離器で分離したのち、分解するか、または反応用単量体とともに再び反応器へ圧入し循環する。分離器から排出される溶融共重合体は、冷却し、適当な大きさに切断する。

【0024】ここで、反応器の温度は140℃以上、好ましくは155～300℃、さらに好ましくは155～225℃、反応器の圧力は $3.45 \times 10^5 \sim 4.14 \times 10^5$ Pa (5,000～60,000 psi)、好ましくは $1.38 \times 10^5 \sim 2.41 \times 10^5$ Pa (20,000～35,000 psi)である。

【0025】本発明の(B)成分は、本発明の樹脂成分中に均一に分散していることが好ましい。樹脂成分中に分散している(B)成分の平均粒径は、好ましくは0.001～10μm、さらに好ましくは0.01～5μmである。平均粒径が0.001μm未満の場合、本発明の樹脂組成物の機械的強度が低下する。一方、10μmを超える場合、成形外観(光沢度)が低下する。

【0026】なお、(B)成分のメルトフローレート(測定温度:190℃、荷重:2.16kg、JIS K-7210に準拠)は、10～150g/10min

8

が好ましく、さらに好ましくは12～120g/10minである。メルトフローレートが、10g/10min未満の場合、成形加工性が劣り、一方、150g/10minを超える場合、成形品の剥離に伴う成形外観不良が発生する。また、(B)成分の好ましい融点は、40～70℃、さらに好ましくは50～65℃である。融点が、上記温度範囲であると、成形加工性が良好である。

【0027】(A)ゴム強化樹脂と(B)エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-一酸化炭素三元共重合体の使用割合は、(A)成分が80～99重量部、好ましくは85～98重量部、さらに好ましくは90～97重量部、(B)成分が20～1重量部であり、好ましくは15～2重量部、さらに好ましくは10～3重量部である〔ただし、(A)成分+(B)成分=100重量部〕。(A)成分の使用量が80重量部未満であると、本発明の意図するレーザーマーキング性が劣り、かつ、(A)成分と(B)成分との相溶性が充分でなく成形品剥離が生じ、外観不良を招く。一方、(A)成分の使用量が99重量部を超えると、(メタ)アクリル酸エステル(b)の共重合量を低下させる効果が不充分となり、耐熱性が劣る。上記(B)成分の配合による(A)成分中の(b)成分の共重合量を低下させる効果は、(B)成分と(A)成分との相溶性がやや高く、成形品表面に、(B)成分が多く存在するためと考えられる。

【0028】次に、本発明に用いられる(C)成分は、カーボンブラックなどの黒色系化合物である。(C)成分としては、カーボンブラック、黒色酸化鉄、チタンブラック、黒鉛などの黒色系化合物が1種単独で、または2種以上を併用して使用できる。上記黒色系化合物である(C)成分は、波長-反射率曲線で表すのであれば、400～700nmの波長の全領域に対して、反射率が10%以下、好ましくは5%以下のものである。すなわち、この400～700nmの全領域の波長の光を吸収する化合物であれば、本発明の(C)成分として使用できる。

【0029】(C)成分のカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどのいずれも使用可能である。カーボンブラックの好ましい粒径は、10～80nm、さらに好ましくは、12～40nmである。粒径が小さい方が樹脂中での分散性が良く、レーザーマーキング発色性が良好である。また、カーボンブラックの好ましい比表面積は、20～1,500m²/g、好ましい吸油量は35～300ml/100g、好ましいPHは2～10である。

【0030】また、黒色酸化鉄は、Fe₂O₃やFeO・Fe₂O₃で表される黒色の鉄酸化物である。黒色酸化鉄の好ましい粒径は、0.3～0.8μm、さらに好ましくは、0.4～0.6μmであり、その形状として

(6)

特開2001-139758

9

は、球状、立方状、針状などのいずれも使用できるが、立方状が好ましい。さらに、チタンブラックは、二酸化チタンを還元することによって得られる化合物である。チタンブラックの好ましい粒径は、0.1~60 μm 、さらに好ましくは、1~20 μm である。

【0031】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物中の(C)成分の配合割合は、(A)~(B)成分の合計量100重量部に対し、(C)成分が0.01~5重量部、好ましくは、0.02~3重量部、さらに好ましくは、0.03~2重量部、特に好ましくは、0.05~1重量部である。(C)成分の配合割合が0.01重量部未満では、レーザーマーキングの発色が劣り、一方、5重量部を超えても、レーザーマーキング発色および耐衝撃性が劣る。

【0032】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物のASTM D648に準じて測定した熱変形温度(HDT)は、好ましくは87℃以上、さらに好ましくは89℃以上、特に好ましくは91℃以上である。

【0033】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、染料・有機顔料などを配合することもできる。これらの染料・有機顔料などと黒色系化合物を併用することで、有彩色を呈するレーザーマーキング性を得られる。上記染料・有機顔料などを波長-反射率曲線で表すのであれば、400~700nmの波長領域において、部分的に反射率が40%以上の領域、好ましくは50%以上の領域を有する、染料・有機顔料である。これらの染料・有機顔料を適切に選定することで、黄色、赤、青、緑、紫などの有彩色を明彩に発色することができる。基本的には、配合する染料・有機顔料の色彩が、レーザー光照射時に照射部分を発色させる。

【0034】本発明に使用可能な染料としては、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫黄染料、アミノケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料などが挙げられる。

【0035】これらの染料の具体例としては、Mordant Green 4, Disperse Yellow 14, Disperse Yellow 31, Acid Yellow 2, Direct Yellow 59, Basic Yellow 2, Basic Orange 23, Direct Orange 71, Direct Red 28, Acid Red 52, Solvent Blue 22, Acid Blue 59, Mordant Blue 10, Acid Blue 45, Vat Blue 41, トルイジンマルーン、パーマネントレッドAG、ハンザエ

10

ローG、ハンザエロー10G、ベンジジンオレンジ2Gなどが挙げられる。

【0036】また、有機顔料としては、一般的に用いられるものが使用できるが、なかでも、配位している金属がカルシウム、ニッケル、鉄、バリウム、ナトリウム、銅、モリブデン、コバルト、マンガン、亜鉛、チタン、マグネシウム、カリウムなどのものが好ましい。具体的な有機顔料としては、ウッチングレッド(Ca)、グリーンゴールド(Ni)、ピグメントグリーンB(Fe)、ピグメントスカークレット3B(Ba)、ファーストスカイブルー(Ba)、フタロシアニングリーン(Fe)、フタロシアニンプール(Cu)、プリリアントカーミン6B(Ca)、ホルダー10B(Na)、リソールレッドR(Na)、レーキレッドD(Na)、プリリアントスカークレットG(Ca)、マンガンバイオレット(Mn)、コバルトバイオレット(Co)などが挙げられる。なお、有機顔料に含まれる元素を、これらの名称の後の括弧内に示した。

【0037】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物において、有彩色を発色する機構としては、まだ明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、樹脂成分中に配合される(C)成分の黒色系化合物がカーボンブラックや黒鉛の場合、レーザー光を吸収して、照射部分に存在するカーボンが気化する。この段階で、照射部分での黒色成分がなくなる。あるいは、少なくなる。一方、照射部分に存在していた有彩色を有する染料・有機顔料などは、レーザー光を吸収しないので、照射部分にそのまま存在し、染料・有機顔料など由来の有彩色を照射部分に発色させる。また、他の機構の説明としては、(C)成分がレーザー光を吸収し、光を熱変換する。発生する熱が、本発明の樹脂組成物中の(メタ)アクリル酸エステル成分を分解し発泡させることで、発泡した部分と照射されない部分とでは屈折率が異なるため、黒色とはならず、染料・有機顔料由来の有彩色を発色させる。このような発色機構から分かるように、(C)成分はレーザー光を吸収することが必要であり、一方、染料・有機顔料などは、レーザー光の波長を吸収しないことが必要となる。また、チタンブラックを使用した場合は、光照射時にチタンブラックは酸化され、二酸化チタンの白色を呈する。したがって、この部分に存在する染料・有機顔料由来の色を認識できる。

【0038】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物中の、これらの染料・有機顔料の配合割合は、(A)~(B)成分の合計量(樹脂成分)100重量部に対し、好ましくは、0.01~5重量部、さらに好ましくは、0.05~2重量部、特に好ましくは、0.1~1重量部である。

【0039】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、その成形品表面をレーザー光で照射することで、明瞭なマーキングを得ることができる。ここで、

(7)

特開2001-139758

11

レーザー光としては、He-Ne、Arレーザー、CO₂レーザー、エキシマレーザーなどの気体レーザー、YAGレーザーなどの固体レーザー、半導体レーザー、色素レーザーなどが挙げられ、なかでも、CO₂レーザー、エキシマレーザー、YAGレーザーが好ましい。YAGレーザー光の波長は、1,054nmである。

【0040】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の成形表面をレーザー光で照射すると、レーザー光照射部分は、通常、レーザー光照射による発泡現象で、未照射部分よりやや盛り上がる。この照射部分の好ましい盛り上がり高さは、1~100μm程度であるが、10~80μm程度が、レーザーマーキング発色、照射（文字）部分の認識が鮮明で好ましい。また、この文字高さを利用して、点字用の成形品を作製することも可能である。なお、当然のことながら、レーザー光照射により、樹脂表面内部にも発泡現象が生じ、発泡現象の生じる深さは10~200μm程度である。

【0041】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックワール、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキーなどの充填剤を1種単独で、または2種以上を混合して用いることもできる。これらの充填剤を配合することで、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物にさらに剛性、高熱変形温度などを付与することができる。また、タルク、炭酸カルシウムなどを配合することで、本発明の熱可塑性樹脂組成物に艶消し性を付与することができる。ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、好ましくは6~20μmの繊維径、好ましくは30μm以上の繊維長である。上記充填剤の配合量は、(A)~(B)成分の合計量（樹脂成分）100重量部に対して、好ましくは1~50重量部、さらに好ましくは2~30重量部である。充填剤の配合量が50重量部を超えると、レーザーマーキング性を損なう。

【0042】また、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、公知のカップリング剤、耐候剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、(C)成分以外の着色剤、帯電防止剤、シリコンオイルなどの添加剤を配合することができる。耐候剤としては、リン系、イオウ系の有機化合物、水酸基を含有する有機化合物が好ましい。また、帯電防止剤としては、ポリエーテル、アルキル基を有するスルホン酸塩などが挙げられる。上記添加剤の配合量は、(A)~(B)成分の合計量（樹脂成分）100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。

【0043】さらに、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、要求される用途に応じて、他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などの他の重合体を配合す

12

ることができる。他の重合体としては、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-酢酸ビニリデン共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルエステルアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などを、適宜ブレンドすることができる。上記重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0044】これらの中で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドなどを配合すると、レーザーマーキング発色をより明彩にすることができる。上記他の重合体の配合量は、(A)~(B)成分の合計量（樹脂成分）100重量部に対して、好ましくは1~150重量部、さらに好ましくは5~100重量部である。また、上記他の重合体のうち、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミドなどを配合することで、永久帯電防止性の付与が可能である。永久帯電防止性の付与に好ましい配合量は、(A)~(B)成分の合計量（樹脂成分）100重量部に対して、1~30重量部、さらに好ましくは2~20重量部である。

【0045】さらに、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、難燃性を付与するために難燃剤を配合することもできる。難燃剤としては、ハロゲン系化合物、有機リン系化合物、窒素系化合物、金属水酸化物、アンチモン化合物などを、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。このうち、ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマー（末端は、エポキシ基、トリプロモフェノールなどで封止してあってもよい）、臭素化スチレン、後臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートのオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルエーテル、臭素化ポリスチレン、脂肪族塩素化合物などが挙げられる。なかでも、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマーが好ましい（好ましい分子量は、1,000~6,000程度である）。また、ハロゲン系化合物において、ハロゲンが臭素の場合、好ましい臭素濃度は、30~65重量%、さらに好ましくは45~60重量%である。

【0046】また、有機リン系化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリキシルニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、トリキシレニルチオホスフェート、ヒドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、トリフェニルホスフェートのオリゴマーなどが挙げられる。中でも、トリフェニルホスフェート、トリキ

(8)

特開2001-139758

13

シレニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）が好ましい。また、有機リン系化合物において、好ましいリン濃度は、4～30重量%、さらに好ましくは6～25重量%である。

【0047】さらに、窒素系化合物としては、例えばメラミン、イソシアネートの環化物などが挙げられる。さらに、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、コロイダル五酸化アンチモンなどが使用できる。さらに、金属水酸化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが使用できる。上記増粘剤の配合量は、(A)～(B)成分の合計量（樹脂成分）100重量部に対して、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは2～30重量部、特に好ましくは5～25重量部である。増粘剤の配合量が1重量部未満であると、増粘性の付与効果が不十分であり、一方、50重量部を超えると、耐衝撃性、レーザーマーキング性が劣る。

【0048】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フォーダーニーダーなどを用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、二軸押し出し機を用いる方法である。各成分を混練りする際には、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。

【0049】このようにして得られる本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形押し出し、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。上記成形法によって、OA・家電製品、車載用のカーナビ、CD、MDプレーヤーなどの各種パーツ、ボタン、スイッチ、ハウジング、シャーシ、トレイなどの成形品を得ることができる。これらの製品表面をレーザー光照射することにより、明瞭な白または有彩色を発色させることができる。そして、レーザーマーキングで発色させた文字部分は、印刷した文字部分よりも、耐水性が優れ、かつ、耐摩耗性にも優れるので、印刷よりも遙かに実用上好ましい。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例になんら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定したものである。

【0051】平均粒径

分散粒子の平均粒径は、あらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒径を示すことを電子顕微鏡で確認したのち、ラテックス中の分散粒子の粒径を、光散乱法で測定した。測定機器は、

14

大塚電子（株）製、レーザー粒径解析システムLPA-3100を用い、70回積算でキュムラント法を用い、平均粒径を測定した。

【0052】グラフト率

グラフト共重合体（ゴム強化樹脂）の1gをメチルエチルケトン中に投入し、銀とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させる。遠心分離器を用いて、この溶液を15,000rpmで30分間、遠心分離し、不溶分を得る。次に、真空乾燥により、120℃で1時間乾燥し、不溶分を得る。グラフト率は、上記計算式（1）より算出した。

極限粘度（ η ）

ゴム強化樹脂のマトリックス成分であるメチルエチルケトン（MEK）可溶分を、MEK中に溶解し、30℃の温度条件で、ウベローデ型粘度計で測定した。単位は、dl/gである。

【0053】アイゾット衝撃強度

射出成形によって作製した試験片（63.6mm×12.7mm×6.3mm、ノッチ付き）を用い、ASTM D256に準拠して測定した。

メルトフローレート（MFR）（流動性）

ASTM D1238に準じて測定した。測定温度220℃、荷重10kg、単位はg/10分である。

熱変形温度（HDT）（耐熱性）

ASTM D648に準じて測定した。

【0054】レーザーマーキング性

本発明の熱可塑性樹脂組成物を材料とし、射出成形機を用いて板状の成形品を作製した。その成形品表面を、カールバース社製のレーザーマーカ（スターマーク65W；YAGレーザー光）を用いてレーザーマーキングした。照射することにより、発色する部分の発色性、認識性、鮮明さを目視で判断した。

○：良好（鮮明かつ認識性良好な文字発色を呈する場合）

△：良（鮮明度と認識性の何れかが劣る場合）

×：劣る（鮮明度、認識性ともに劣る場合）

【0055】燃焼試験（難燃性）

UL-94 Vテストに準拠した。試験片の厚みは、1.6mmである。評価結果は、HBは水平試験に合格を、V-0は垂直試験結果でV-0合格を、V-2は垂直試験結果でV-2合格を表す。

表面固有抵抗（電気特性）

ASTM D257に準じて測定した。測定条件は、23℃、50%RHで、単位は Ω である。

【0056】参考例1（ゴム強化樹脂の調製）

<A-①>攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、1-ドデシルメルカプタン0.1部、ポリブタジエン（a）1.5部（固形分換算）、スチレン5部、アクリロニトリル5部、およびメ

(9)

特開2001-139758

15

タクリル酸メチル10部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が45℃に達した時点で、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・2水和物0.2部およびイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、ならびにジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。

【0057】その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルハイドロパーオキシド0.2部、スチレン10部、アクリロニトリル5部およびメタクリル酸メチル50部からなるインクレメンタル重合成分を3時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌を1時間続けたのち、2、2-メチレン-ビス-(4-エチレン-6-1-ブチルフェノール)0.2部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。反応生成物のラテックスを、塩化カルシウム2部で凝固し、反応生成物を良く水洗したのち、75℃で24時間乾燥し、MMA共重合ABS樹脂(A-①)の白色粉末を得た。得られた樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=15/15/10/60(%)であった。重合転化率は97%、グラフト率は40%、極限粘度は0.55dl/gであった。また、ブタジエンゴムの平均粒径は、280nmであった。

【0058】<A-②>上記と同様の重合方法を用いて、MMA共重合ABS樹脂(A-②)を得た。この樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=20/20/5/55(%)であった。グラフト率は50%、極限粘度は0.50dl/g、ブタジエンゴムの平均粒径は、260nmであった。

<A-③>上記と同様にABS樹脂(A-③)を得た。この樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル=40/42/18(%)であった。グラフト率は50%、極限粘度は0.45dl/g、ブタジエンゴムの平均粒径は、310nmであった。

【0059】<A-④~⑥>さらに、(A)成分のマトリックス樹脂として、(b)成分、(c)成分を重合した下記の共重合体を調製した。

(A-④) (SAM樹脂)

組成：スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=25/15/60(%)

極限粘度：0.50dl/g

(A-⑤) (AS樹脂)

組成：スチレン/アクリロニトリル=75/25(%)

極限粘度：0.45dl/g

(A-⑥) (AS樹脂)

16

組成：スチレン/アクリロニトリル=60/40(%)
極限粘度：0.38dl/g

【0060】(A-⑦)

組成：スチレン/シクロヘキシルマレイミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=10/25/5/60(%)

極限粘度：0.30dl/g

<A-⑧>上記(A-⑦)と同様に、比較用MMA共重合ABS樹脂(A-⑧)を得た。この樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=15/5/5/75(%)であった。グラフト率は55%、極限粘度は0.40dl/g、ブタジエンゴムの平均粒径は、230nmであった。

【0061】参考例2(三元共重合体(B)成分の調製)

本発明の(B)成分であるエチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素系三元共重合体として、三井デュボン(株)製の下記に示す商品を用いた。なお、下記メルトフローレートの測定条件は、温度190℃、荷重2.16kgである。

B-1：商品名「エルバロイEP4051」(融点：60℃、メルトフローレート：12g/10分)

B-2：商品名「エルバロイEP4043」(融点：55℃、メルトフローレート：100g/10分)

【0062】参考例3(黒色系化合物(C)成分の調製)

C-1：カーボンブラック

C-2：黒色酸化鉄

C-3：チタンブラック

【0063】参考例4(他の成分の調製)

<他の重合体の調製>

ポリアミドエラストマー：三洋化成(株)製

<難燃剤>テトラブロモビスフェノールAのオリゴマー：末端をトリブロモフェノールで封止、臭素濃度=56%、平均分子量=約2,000

<染料・有色顔料>

顔料①：Mordant Green 4

顔料②：Direct Yellow 31

【0064】実施例1~9、比較例1~6(レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の製造)

(A)~(C)成分、その他の共重合体、および添加剤を、表1~3に示す配合比で、設定温度220~240℃の温度条件下で、単軸押出し機を用いて熔融混練りし、射出成形により評価用試験片を得た。結果を、表1~3に示す。なお、表1~3の各実施例、比較例において、(A)~(B)成分の合計量は、100部である。

【0065】

【表1】

(10)

特開2001-139758

17

18

実施例	1	2	3	4	5
配合割合(部)					
(A)成分：A-①	95	-	-	50	-
A-②	-	70	60	-	70
A-③	-	-	10	20	-
A-④	-	-	-	-	10
A-⑤	-	-	-	24	-
A-⑥	-	25	26	-	15
(メタ)アクリル酸エステル量(%)	60	41	34	32	47
(B)成分：B-①	5	5	-	-	5
B-②	-	-	4	6	-
(C)成分：C-①カーボンブラック	0.5	0.5	-	-	0.3
C-②黒色酸化鉄	-	-	0.7	-	0.2
C-③チタンブラック	-	-	-	0.5	-
その他成分：顔料①	-	-	0.2	-	-
顔料②	-	-	-	0.3	-
評価結果					
アイソット衝撃強度 (J/m)	178	127	127	135	135
流動性 (g/10min)	24	26	25	23	22
熱変形温度 (°C)	87	89	91	93	89
レーザーマーキング性	○	○	○	○	○
文字色	白	白	緑	黄	白
耐燃性	HB	BB	BB	BB	BB
電気特性(表面電荷抵抗)	1E16	-	-	-	-

[0066]

[表2]

(11)

特開2001-139758

19

20

実施例	6	7	8	9
配合割合(部)				
(A)成分; A-①	40	30	-	-
A-②	-	-	70	70
A-③	35	25	-	-
A-④	-	-	-	-
A-⑤	-	-	-	-
A-⑥	-	10	25	25
A-⑦	20	30	-	-
(メタ)アクリル酸エステル量(%)	37	38	41	41
(B)成分; B-①	5	-	5	5
B-②	-	5	-	-
(C)成分 C-①カーボンブラック	0.5	0.5	-	0.5
C-②黒色酸化鉄	-	-	0.5	-
その他成分; ポリアミドエラストマー	-	-	15	-
難燃剤	-	-	-	18
評価結果				
アイソット衝撃強度 (J/m)	115	106	145	117
流動性 (g/10min)	18	15	30	29
熱変形温度 (°C)	98	105	87	86
レーザーマーキング性	○	○	○	○
文字色	白	白	白	白
難燃性	HB	HB	HB	V-2
電気特性 (表面固有抵抗)	-	-	1E11	-

【0067】

【表3】

(12)

特開2001-139758

21

22

比較例	1	2	3	4	5	6
配合割合(部)						
(A)成分; A-①	-	30	60	-	-	95
A-②	-	-	-	-	70	-
A-③	40	10	10	-	-	-
A-④	30	-	-	-	-	-
A-⑤	25	54	-	-	-	-
A-⑥	-	-	5	-	25	-
A-⑦	-	-	-	-	-	-
A-⑧	-	-	-	100	-	-
(メタ)アクリル酸エステル量	19	19	48	75	41	60
(B)成分; B-①	5	6	25	-	5	5
B-②	-	-	-	-	-	-
(C)成分; C-①	0.5	-	0.5	0.5	10	0.005
C-②	-	0.5	-	-	-	-
C-③	-	-	-	-	-	-
評価結果						
アイソット衝撃強度 (J/m)	188	135	88	75	68	188
流動性 (g/10min)	24	21	29	25	19	24
熱変形温度	94	93	83	80	87	87
レーザーマーキング性	×	×	○	○	×	×
文字色	茶色	茶色	白	白	茶色	茶色
難燃性	HB	HB	HB	HB	HB	HB
電気特性(表面耐電圧抵抗)	-	-	-	-	-	-

【0068】表1～2の実施例において、いずれの樹脂組成物も、レーザーマーキング性評価において、良好な白文字発色、または、有彩色を発色し、かつ、実用に耐えうる耐衝撃性、流動性、耐熱性を示した。また、実施例3、4に示されるように、(A)成分中の(メタ)アクリル酸エステル量が低くても、鮮明なレーザーマーキング発色が得られた。さらに、ポリアミドエラストマーを含有する本発明の樹脂組成物は、良好な電気特性を示し(実施例8)、難燃剤を含有するものは良好な難燃性を示した(実施例9)。なお、いずれの熱可塑性樹脂組成物も、素地色は黒色または灰色である。

【0069】一方、表3に示されるように、比較例1、2は、(A)ゴム強化樹脂中の(メタ)アクリル酸エステルの共重合量が本発明に規定する配合量未満の場合であり、レーザーマーキング性が劣る。比較例3は、(B)成分の配合量が本発明に規定する配合量を超える場合であり、耐衝撃性が劣る。また、比較例3で得られ

た成形品は、層状剥離が認められ、マーキング部分は、白の鮮明さは良好であったが彫れが顕著であり、成形品外觀が悪かった。比較例4は、本発明の(B)成分が欠如した例であり、耐熱性が劣る。比較例5は、(C)成分の配合量が本発明の範囲を超える場合であり、耐衝撃性、レーザーマーキング性が劣る。比較例6は、(C)成分が本発明に規定する配合量未満であり、レーザーマーキング発色が劣る。

【0070】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、レーザー光の照射により、明瞭な白または有彩色を発色させることができる。また、実用的な耐衝撃性、耐熱性、成形加工性にも優れ、OA製品、家電製品、車両用途などのボタン、ハウジング、スイッチ、数層、窓枠、手すり材料などの建築材料などの用途に有用である。